

SILICONE-MODIFIED ACRYLIC RUBBER PARTICLE, SILICONE-MODIFIED ACRYLIC RUBBER GRAFT COPOLYMER PARTICLE AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP10316724 (A)

Publication date: 1998-12-02

Inventor(s): MIYATAKE NOBUO; YOSHINO HIROKI; HOSOI HIDEKI; HATANO TAKANORI +

Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEMICAL IND +

Classification:

- **International:** *C08F285/00; C08F291/02; C08L101/00; C08L51/00;* (IPC1-7): C08F285/00; C08F291/02; C08L101/00; C08L101/00; C08L51/00; C08L51/00

- **European:**

Application number: JP19970131403 19970521

Priority number(s): JP19970131403 19970521

Abstract of JP 10316724 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain rubber particles having a high gel content and a low silicone rubber content by grafting a low-molecular-weight organosiloxane or the like onto acrylic rubber particles, further polymerizing an acrylic rubber forming component and effecting a redistribution reaction in an acidic state. **SOLUTION:** 75-100 wt.% low-molecular-weight organosiloxane, or the like is grafted onto acrylic rubber particles comprising 65-99.9 wt.% at least one member selected among 1-12 C alkyl acrylates and 4-12 C alkyl methacrylates, etc., an acrylic rubber forming component comprising 65-99.8 wt.% at least one member selected among 1-12 C alkyl acrylates and 4-12 C alkyl methacrylates, etc., is further polymerized, and the resultant reaction mixture is subjected to a redistribution reaction in an acidic state at a pH of 5.0 or below to form rubber particles having a silicone rubber content of 50 wt.% or below. A vinyl monomer is further grafted onto the rubber particles to obtain rubber particles which can improve the weathering resistance, impact resistance and molding appearance of a thermoplastic resin.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-316724

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 F 285/00

C 0 8 F 285/00

291/02

291/02

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 51/00

101/00

101/00

// (C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-131403

(22)出願日

平成9年(1997)5月21日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24

(72)発明者 吉野 浩樹

兵庫県神戸市垂水区馬場通8-7

(72)発明者 細井 英機

兵庫県神戸市垂水区西舞子8-16-19

(72)発明者 畑野 貴典

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17-2002

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 シリコーン変性アクリルゴム粒子、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子及び耐候性、耐衝撃性、成形外観に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 A1)アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの1種以上、A2)多官能単量体、A3)不飽和基とシリル基を含む単量体及びA4)A1)～A3)と共重合可能な単量体を共重合させたゴム粒子Aに、B1)オルガノシロキサン、B2)多官能シラン化合物並びにB3)シロキサンB1)及び化合物B2)と共重合可能なシラン化合物の成分Bをグラフト重合させてアクリルゴム粒子D1を調製し、C1)アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの1種以上、C2)多官能単量体、C3)不飽和基とシリル基を含む単量体及びC4)C1)～C3)と共重合可能な単量体の成分Cを重合させ、pH5以下で再分配反応させた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体65～99.9重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0～5重量%、(A-3) 分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体0.1～10重量%ならびに(A-4) 該単量体(A-1)、多官能単量体(A-2)および単量体(A-3)と共重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0～20重量%を共重合させてなるアクリルゴム粒子100重量部に、(B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン75～100重量%、(B-2) 多官能シラン化合物0～10重量%ならびに(B-3) 該オルガノシロキサン(B-1)および多官能シラン化合物(B-2)と共重合可能なシラン化合物0～15重量%からなるシリコンゴム形成成分45～5000重量部をグラフト重合させてシリコン変性アクリルゴム粒子(D1)を調製し、該シリコン変性アクリルゴム粒子(D1)の存在下で、さらに、(C) (C-1) アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体65～99.8重量%、(C-2) 分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0.1～5重量%、(C-3) 分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体0.1～10重量%ならびに(C-4) 該単量体(C-1)、多官能単量体(C-2)および単量体(C-3)と共重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0～20重量%からなるアクリルゴム形成成分を重合させ、pH5.0以下の酸性状態で再分配反応させてなるシリコンゴム含有量が50重量%以下のシリコン変性アクリルゴム粒子。

【請求項2】 シリコンゴム形成成分(B)の量が60～500重量部である請求項1記載のシリコン変性アクリルゴム粒子。

【請求項3】 請求項1または2記載のシリコン変性アクリルゴム粒子にビニル系単量体(E-1)をグラフト重合させてなるシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項4】 シリコン変性アクリルゴム粒子の量が5～95重量%であり、ビニル系単量体(E-1)の量が95～5重量%である請求項3記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項5】 シリコン変性アクリルゴム粒子の量が15～85重量%であり、ビニル系単量体(E-1)の量が85～15重量%である請求項3記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項6】 シリコン変性アクリルゴム粒子(D

1) 5～95重量%に対して、(E) (E-1) ビニル系単量体90～99.9重量%および(E-2) 分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体10～0.1重量%からなるビニル系単量体混合物95～5重量%を重合させ、pH5.0以下の酸性状態で再分配反応させてなるシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項7】 ビニル系単量体(E-1)が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、ハロゲン化ビニル系単量体、アクリル酸系単量体およびメタクリル酸系単量体からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項3、4、5または6記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。

【請求項8】 熱可塑性樹脂100重量部に対して、請求項3、4、5、6または7記載のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子2～150重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステルおよびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項8記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコン変性アクリルゴム粒子、該シリコン変性アクリルゴム粒子を用いてなる、耐衝撃性および耐候性にすぐれたシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子ならびに該シリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とからなる、耐候性、耐衝撃性および成形外観にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、熱可塑性樹脂にゴム粒子成分を含むグラフト共重合体粒子からなる改質剤を配合し、該熱可塑性樹脂の耐衝撃性を向上させることが広く試みられている。

【0003】 前記グラフト共重合体粒子に含まれるゴム粒子成分としては、たとえばポリブタジエンゴム粒子、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子、アクリルゴム粒子などが広く用いられている。

【0004】 耐衝撃性を向上させるために、たとえば前記スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子にメタクリル酸メチルおよびスチレンをグラフト共重合させてなる改質剤、いわゆるMBS樹脂、または前記アクリルゴム粒子にメタクリル酸メチルをグラフト重合させてなる改質剤が、塩化ビニル系樹脂(塩化ビニル単独重合体および

塩化ビニルにたとえば酢酸ビニル、エチレン、アクリル酸エステル、臭化ビニルなどのこれと共重合可能な単量体の少なくとも1種を50重量%以下の範囲で共重合させてえられる塩化ビニル系共重合体、さらには塩素化ポリ塩化ビニル（塩素含有率58～72重量%）を含む概念）に使用される耐衝撃性改質剤として市販されている。

【0005】また、一般に、これらのゴム粒子にビニル系単量体（ビニル単量体のみならず、ビニリデン単量体などの重合性C=C結合を有する単量体を含む概念）をグラフト重合させてなるグラフト共重合体粒子を耐衝撃性改質剤として熱可塑性樹脂に配合してえられる、いわゆるゴム強化樹脂が知られている。かかるグラフト共重合体粒子としては、たとえばポリブタジエンゴム粒子にスチレンをグラフト重合させてえられる耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリブタジエンゴム粒子にアクリロニトリルおよびスチレンをグラフト重合させてえられるアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）などがよく知られている。

【0006】前記ポリブタジエンゴム粒子を用いてえられる耐衝撃性改質剤は、ガラス転移温度（以下、T_gという）が-80℃前後と低いため、耐衝撃性の改良効果は大きい、ポリブタジエンはその構造中に不飽和結合を含むので、酸化劣化が起こりやすく、耐候性がわるいという欠点がある。

【0007】また、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子を用いてえられる耐衝撃性改質剤も、前記ポリブタジエンゴム粒子のばあいと同様に、耐候性がわるいという欠点を有する。

【0008】一方、アクリルゴム粒子を用いてえられる耐衝撃性改質剤は、耐候性はよいものの、T_gが-50℃前後と比較的高いため、耐衝撃性、とくに低温時の耐衝撃性が充分でないという欠点がある。

【0009】そこで、これらの耐衝撃性改質剤の欠点を克服するために、シリコーン（以下、ポリオルガノシロキサンともいう）ゴム粒子やシリコーンゴム粒子を含む複合ゴム系のグラフト共重合体粒子を用いることが提案されている。

【0010】前記シリコーンゴム粒子を用いるばあいは、耐候性にすぐれるうえ、T_gが-120℃と前記ポリブタジエンゴム粒子を用いるばあいと比べても低く、耐候性および耐衝撃性の改善が期待できる。

【0011】たとえば、特開平4-100812号公報には、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴム（グラフト共重合体）粒子を用いることについて記載されている。この複合ゴム粒子は、まず環状シロキサンと多官能シラン化合物（架橋剤）とをアルキルベンゼンスルホン酸を用いて高圧ホモジナイザーなどにより水性媒体中に乳化分散さ

せ、この状態で共重合させて架橋ポリオルガノシロキサン粒子を含むエマルジョンを調製し、この粒子にアクリル酸ブチルなどを含浸させたのちラジカル重合させることにより製造されている。しかしながら、前記特開平4-100812号公報に記載の複合ゴム粒子を製造しようとするばあい、用いたすべてのアクリル酸ブチルがポリオルガノシロキサン粒子に含浸して重合するわけではなく、新たにアクリルゴムのみからなる粒子が多量に生成するという問題があり、さらには従来の乳化重合設備では製造することができず、初期粒子径の設定に高圧ホモジナイザーなどの特別の設備が必要であり、従来の乳化重合設備しか有しない業者にとっては、新規な設備投資を強いられるという問題があった。

【0012】また、特開昭64-6012号公報には、アクリルゴム粒子のコアと架橋シリコーンゴムのシェルとからなる複合ゴム粒子が記載されている。この複合ゴム粒子は、アクリルゴム粒子を含むエマルジョンの存在下で環状シロキサンと多官能シラン化合物とを追加し、共重合させてえられるコア-シェル構造の複合ゴム粒子である。しかしながら、前記特開昭64-6012号公報に記載の複合ゴム粒子を製造しようとするばあい、前記特開平4-100812号公報に記載の方法のように複合化の段階で新たに粒子が生成することがなく、かつ従来の乳化重合設備をそのまま使用することができるものの、コアであるアクリルゴム粒子とシェルである架橋シリコーンゴムとのあいだに化学結合が存在せず（すなわち、グラフト重合でなく）、複合ゴム系の粒子としては不十分なものであり、耐衝撃性の発現に問題がある。さらに、この方法において、アクリルゴム粒子と架橋シリコーンゴムとの合計量に対するアクリルゴム粒子の比率が70重量%以上の複合ゴム粒子を製造しようとするばあい、オルガノシロキサンの重合転化率が低下し、残存オルガノシロキサン量の割合が増大するという問題があった。

【0013】そこで、本発明者らは、すでに前記問題に鑑みて鋭意検討を重ねた結果、第1段階でアクリルゴムを製造する際に分子内に重合性不飽和基と反応性シシル基とを含む単量体を共重合させ、第2段階でシリコーンゴム形成成分、すなわち低分子量オルガノシロキサンと多官能シラン化合物とをグラフト重合させ、アクリルゴム粒子に架橋シリコーンゴムがグラフトしている複合ゴム粒子、すなわちシリコーン変性アクリルゴム粒子を特別の設備を使用せずに製造することができること、および該シリコーン変性アクリルゴム粒子からえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いることが、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であることを見出している。さらに、シリコーンゴム含有量が低いシリコーン変性アクリルゴム粒子を製造するばあいは、アクリルゴム粒子にシリコーンゴム形成成分をグラフト重合させるに際し、重合転化率が低下しない量のシ

リコーンゴム形成成分を用い、さらにアクリルゴム形成成分をグラフト重合させることにより、アクリルゴム粒子にシリコーンゴム形成成分がグラフトしている複合ゴム粒子を、高い重合転化率で、かつ特別の設備を使用せずにえられること、および該シリコーンゴム含有量が低いシリコーン変性アクリルゴム粒子からえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いることが、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であることを見出している。

【0014】しかしながら、前記特開平4-100812号公報に記載の複合ゴム粒子の製造、特開昭64-6012号公報に記載の複合ゴム粒子の製造、本発明者らが見出した前記複合ゴム粒子の製造に利用されているシリコーンゴムの製造法、すなわち低分子量オルガノシロキサンと多官能シラン化合物との共重合では、十分に架橋したシリコーンゴムをうることが難しく、たとえば環状シロキサン100重量部に対して多官能シラン化合物を3重量部程度用いたとしても、えられる架橋シリコーンゴムの溶剤不溶分量（以下、ゲル含量という）は85重量%程度にとどまる。溶剤可溶な未架橋のシリコーンゴムは、耐衝撃性のみならず、成形体の外観を悪化させる原因となるため、前記製造法のいずれにおいても、シリコーンゴム製造時に分子内に重合性不飽和基を有するシラン化合物を共縮合重合させることが推奨されている。これは、分子内に重合性不飽和基を有するシラン化合物をシリコーンゴムの製造時に共縮合重合させておくと、次段階で重合させるアクリルゴム成分またはビニル系単量体とのグラフト反応により、複合ゴム粒子またはグラフト共重合体粒子として溶剤可溶なシリコーンゴム成分が減少するためである。

【0015】しかしながら、前記方法では、重合性不飽和基がシリコーンゴム内部にある程度取り込まれて反応し難くなるため、ゲル含量を高くしようとすると、前記重合性不飽和基を有するシラン化合物の使用量を増加させる必要があり、コストアップが避けられないという問題があり、さらには反応せずに残存した重合性不飽和基は、耐候性などの物性に悪影響を及ぼすという問題がある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ゲル含量が高く、シリコーンゴム含有量が低いシリコーン変性アクリルゴム粒子を、特別な設備を用いることなく、かつ高い重合転化率でうること、および該粒子からえられ、各種熱可塑性樹脂の耐候性、耐衝撃性および成形外観を改善しうるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子ならびに該グラフト共重合体粒子からなる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0017】また、本発明は、各種熱可塑性樹脂の耐候性、耐衝撃性および成形外観を改善しうる、ゲル含量が高く、シリコーンゴム含有量が高いシリコーン変性アク

リルゴム系グラフト共重合体を、特別な設備を用いることなくうること、および該グラフト共重合体粒子からなる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題に鑑みてさらに鋭意検討を重ねた結果、シリコーンゴム含有量が低い複合ゴム粒子（以下、複合ゴム粒子をシリコーン変性アクリルゴム粒子ともいう）を製造しようとするばあい、第1段階でアクリルゴムを製造する際に分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを含む単量体を共重合させ、第2段階でシリコーンゴム形成成分として低分子量オルガノシロキサンを重合転化率が低下しない程度に用いてグラフト重合させ、さらに分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体を含むアクリルゴム形成成分を重合させ、酸性状態で再分配反応させることにより、ゲル含量が高いシリコーン変性アクリルゴム粒子を高い重合転化率で製造することができること、および該シリコーン変性アクリルゴム粒子からえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いると、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であることを見出した。

【0019】さらに、シリコーンゴム含有量が高いシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を製造しようとするばあい、アクリルゴム粒子にシリコーンゴム形成成分をグラフト重合させ、ついでビニル系単量体および、分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体を共重合させて酸性状態で再分配反応させることにより、ゲル含量が高いグラフト共重合体粒子がえられること、および該グラフト共重合体粒子を用いると、耐候性がよく、耐衝撃性の改善に有効であり、さらに成形体の外観が向上することを見出した。

【0020】なお、本明細書でいう再分配反応とは、ポリシロキサンを酸性状態で存在させると、Si-O-Si結合の切断と生成との平衡反応が起こることであり、一般的に知られている。すなわち、本発明においては、第1段階、第2段階の重合でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子の存在下で、分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体を、たとえばアクリルゴム形成成分と酸性条件下でラジカル共重合させると、その機構は明らかではないが、生成したアクリルゴムの側鎖または末端に存在する反応性シリル基がシリコーン変性アクリルゴム粒子中のポリオルガノシロキサンと反応し、反応性シリル基とポリオルガノシロキサンとが化学結合する。その結果、シリコーン変性アクリルゴム粒子にアクリルゴムを高効率で化学結合させることが可能になる。

【0021】すなわち、本発明は、

①(A)(A-1)アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群よ

り選ばれた少なくとも1種の単量体65～99.9重量%、(A-2)分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0～5重量%、(A-3)分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体0.1～10重量%ならびに(A-4)該単量体(A-1)、多官能単量体(A-2)および単量体(A-3)と共重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0～20重量%を共重合させてなるアクリルゴム粒子100重量部に、

(B)(B-1)低分子量のオルガノシロキサン75～100重量%、(B-2)多官能シラン化合物0～10重量%ならびに(B-3)該オルガノシロキサン(B-1)および多官能シラン化合物(B-2)と共重合可能なシラン化合物0～15重量%からなるシリコンゴム形成成分45～5000重量部をグラフト重合させてシリコン変性アクリルゴム粒子(D1)を調製し、該シリコン変性アクリルゴム粒子(D1)の存在下で、さらに、(C)(C-1)アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体65～99.8重量%、(C-2)分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体0.1～5重量%、(C-3)分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体0.1～10重量%ならびに(C-4)該単量体(C-1)、多官能単量体(C-2)および単量体(C-3)と共重合可能な重合性不飽和基を有する単量体0～20重量%からなるアクリルゴム形成成分を重合させ、pH5.0以下の酸性状態で再分配反応させてなるシリコンゴム含有量が50重量%以下のシリコン変性アクリルゴム粒子、

②前記シリコン変性アクリルゴム粒子にビニル系単量体(E-1)をグラフト重合させてなるシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子、

③シリコン変性アクリルゴム粒子(D1)5～95重量%に対して、(E)(E-1)ビニル系単量体90～99.9重量%および(E-2)分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体10～0.1重量%からなるビニル系単量体混合物95～5重量%を重合させ、pH5.0以下の酸性状態で再分配反応させてなるシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子、ならびに

④熱可塑性樹脂100重量部に対して、前記いずれかのシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子2～150重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子(以下、シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)という)は、(A)(A-1)アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキ

ル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体(以下、単量体(A-1)ともいう)65～99.9重量%、(A-2)分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体(以下、単量体(A-2)ともいう)0～5重量%、(A-3)分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体(以下、単量体(A-3)ともいう)0.1～10重量%ならびに(A-4)該単量体(A-1)、単量体(A-2)および単量体(A-3)と共重合可能な重合性不飽和基を有する単量体(以下、単量体(A-4)ともいう)0～20重量%(ただし、これら単量体(A-1)、単量体(A-2)、単量体(A-3)および単量体(A-4)の合計は100重量%である)を共重合させてなるアクリルゴム粒子(以下、アクリルゴム粒子(A)ともいう)100部(重量部、以下同様)に、(B)(B-1)低分子量のオルガノシロキサン(以下、オルガノシロキサン(B-1)ともいう)75～100重量%、(B-2)多官能シラン化合物(以下、化合物(B-2)ともいう)0～10重量%ならびに(B-3)該オルガノシロキサン(B-1)および化合物(B-2)と共重合可能なシラン化合物(以下、化合物(B-3)ともいう)0～15重量%(ただし、これらオルガノシロキサン(B-1)、化合物(B-2)および化合物(B-3)の合計は100重量%である)からなるシリコンゴム形成成分(以下、シリコンゴム形成成分(B)ともいう)45～5000部をグラフト重合させてシリコン変性アクリルゴム粒子(D1)を調製し(以下、この段階でえられるシリコンゴム形成成分(B)のグラフト重合体鎖をシリコンゴム鎖(B')ともいう)、該シリコン変性アクリルゴム粒子(D1)の存在下で、さらに、(C)(C-1)アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4～12のメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体(以下、単量体(C-1)ともいう)65～99.8重量%、(C-2)分子内に重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体(以下、単量体(C-2)ともいう)0.1～5重量%、(C-3)分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体(以下、単量体(C-3)ともいう)0.1～10重量%ならびに(C-4)該単量体(C-1)、単量体(C-2)および単量体(C-3)と共重合可能な重合性不飽和基を有する単量体(以下、単量体(C-4)ともいう)0～20重量%(ただし、これら単量体(C-1)、単量体(C-2)、単量体(C-3)および単量体(C-4)の合計は100重量%である)からなるアクリルゴム形成成分(以下、アクリルゴム形成成分(C)ともいう)を重合させ(以下、この段階でえられるアクリルゴム形成成分(C)の重合体鎖をアクリルゴム鎖(C')ともいう)、pH5.0以下の酸性状態で

再分配反応させてなるシリコンゴム含有量が50重量%以下のものである。

【0023】シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)は、前記のごときアクリルゴムを幹とし、シリコンゴム形成成分(B)をグラフト重合させてシリコン変性アクリルゴム粒子(D1)を調製したのち、該ゴム粒子(D1)の存在下でアクリルゴム形成成分(C)を重合させ、酸性状態で再分配反応させてシリコンゴム鎖(B')とアクリルゴム鎖(C')とのあいだに高効率で化学結合を形成させたものである。溶剤で抽出されるシリコンゴム成分が従来と比べて少なく、耐衝撃性の発現および成形外観の良好さの点で有利である。

【0024】さらに、本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)を製造するにあい、第1段のアクリルゴム粒子(A)の製造は、乳化重合法によって行なうことができるので、たとえば高圧ホモジナイザーなどの特別な機器を必要とせず、従来からの乳化重合法で利用される設備によって製造することができ、設備投資が不要であるという利点を有する。それに加えて、グラフト共重合体粒子を用いて耐衝撃性改質剤を調製する際のきわめて重要な品質特性であるゴム粒子径の制御が、従来の乳化重合技術をそのまま踏襲することができ、同一粒子径の粒子をえようとすると、乳化重合法のほうがホモジナイザーで分散するよりも少量の乳化剤を用いればよく、残存乳化剤に起因する品質の問題が少ないという点でも有利である。

【0025】アクリルゴム粒子(A)の製造に用いる前記単量体(A-1)は、アクリルゴム粒子(A)の主骨格を形成するための成分である。

【0026】単量体(A-1)の具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどのアルキル基の炭素数が4~12のメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。これら単量体(A-1)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、え

られる重合体のTgの低さおよび経済性の点から、アクリル酸n-ブチルおよびこれと他の共重合成分との併用が好ましい。前記併用系におけるアクリル酸n-ブチルの含有量は、60~100重量%、さらには80~100重量%であることが好ましく、かかる他の共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

【0027】前記単量体(A-2)は、アクリルゴム粒子(A)に架橋結合を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現するとともに、グラフト交叉剤としても作用し、たとえば後述する本発明のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子をうる際に用いられるビニル系単量体(E-1)のグラフト活性点を提供するための成分である。

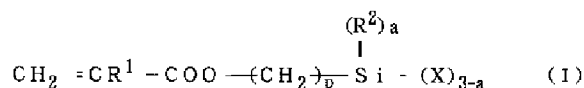
【0028】単量体(A-2)の具体例としては、たとえばメタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、エチレンジリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これら単量体(A-2)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、架橋効率およびグラフト効率が良好であるという点から、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリルおよびイソシアヌル酸トリアリルがとくに好ましい。

【0029】前記単量体(A-3)は、それ自身が有する重合性不飽和基により前記単量体(A-1)などと共重合して共重合体をつくり、その結果、該共重合体の側鎖または末端に反応性シリル基を導入させ、この反応性シリル基が次段で重合するシリコンゴム形成成分(B)のグラフト活性点で作用するとともに、反応性シリル基同士の自己縮合によって架橋結合を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるものである。

【0030】単量体(A-3)の代表例としては、たとえば一般式(I)：

【0031】

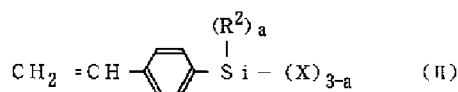
【化1】



【0032】(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数1~6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1~6のアルコキシ基、aは0、1または2、pは1~6の整数を示す)で表わされる単量体、一般式(II)：

【0033】

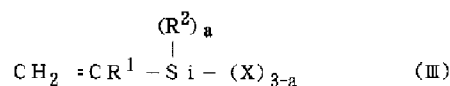
【化2】



【0034】(式中、R²は炭素数1~6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1~6のアルコキシ基、aは0、1または2を示す)で表わされる単量体、一般式(III)：

【0035】

【化3】



【0036】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1～6の1価の炭化水素基、 X は炭素数1～6のアルコキシ基、 a は0、1または2を示す)で表わされる単量体などがあげられる。

【0037】前記一般式(I)において、 R^2 は炭素数1～6の1価の炭化水素基であるが、かかる1価の炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられる。また、一般式(I)において、 X はたとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基である。

【0038】一般式(I)で表わされる単量体の具体例としては、たとえば β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシランなどがあげられる。

【0039】また、前記一般式(II)において、 R^2 を示す炭素数1～6の1価の炭化水素および X を示す炭素数1～6のアルコキシ基の具体例としては、それぞれ一般式(I)中の R^2 および X と同様のものがあげられる。

【0040】一般式(II)で表わされる単量体の具体例としては、たとえば p -ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、 p -ビニルフェニルトリメトキシシラン、 p -ビニルフェニルトリエトキシシラン、 p -ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどがあげられる。

【0041】さらに、前記一般式(III)において、 R^2 を示す炭素数1～6の1価の炭化水素および X を示す炭素数1～6のアルコキシ基の具体例としては、それぞれ一般式(I)中の R^2 および X と同様のものがあげられる。

【0042】一般式(III)で表わされる単量体の具体例としては、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどがあげられる。

【0043】これら単量体(A-3)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0044】前記単量体(A-4)は、アクリルゴム粒子(A)の屈折率などを調整するための成分である。

【0045】単量体(A-4)の具体例としては、たとえばメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸およびそのエステル(ただし、前記単量体(A-1)以外のメタクリル酸エステルをいう)；スチレン、 α -メ

チルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体などがあげられる。これら単量体(A-4)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0046】なお、本発明において、アクリルゴム粒子(A)を製造するための単量体(A-1)～(A-4)の使用割合は、単量体(A-1)が65～99.9重量%、単量体(A-2)が0～5重量%、単量体(A-3)が0.1～10重量%および単量体(A-4)が0～20重量%であり、これらの合計が100重量%となるように調整する。また、単量体(A-1)が81～99.6重量%、単量体(A-2)が0～4重量%、単量体(A-3)が0.3～5重量%および単量体(A-4)が0～10重量%であることが好ましく、単量体(A-1)が85～99.2重量%、単量体(A-2)が0.1～3重量%、単量体(A-3)が0.5～5重量%および単量体(A-4)が0～7重量%であることがさらに好ましい。

【0047】ここで、単量体(A-1)の量がありにも少ないばあいには、ゴム弾性が低下して耐衝撃性が低下するので、65重量%以上、好ましくは81重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上であり、またかかる単量体(A-1)の量がありにも多いばあいには、他の単量体(A-2)、(A-3)および(A-4)の量が少なくなりすぎて、これらの単量体を用いた効果が発現されなくなるので、99.9重量%以下、好ましくは99.6重量%以下、さらに好ましくは99.2重量%以下である。

【0048】単量体(A-2)は任意成分であるが、えられるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の耐衝撃性を適宜調整するためには、5重量%以下、好ましくは4重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下であり、好ましくは0.1重量%以上である。

【0049】また、単量体(A-3)の量がありにも少ないばあいには、えられるアクリルゴム粒子(A)に対するシリコーンゴム形成成分(B)のグラフト量が低く、耐衝撃性が低下する原因となるので、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であり、またかかる単量体(A-3)の量がありにも多いばあいには、酸性下でのシリコーンゴム形成成分(B)のグラフト重合時に、該グラフト重合以外の反応性シリル基同士の自己縮合の程度が大きくなり、ゴムの架橋密度が高くなりすぎて耐衝撃性が低下するので、10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0050】なお、単量体(A-4)も任意成分であるが、えられるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の屈折率および耐衝撃性を適宜調整するためには、20重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは7重量%以下である。

【0051】本発明に用いられるアクリルゴム粒子(A)は、前記単量体(A-1)～(A-4)を前記使用割合で、たとえば特開昭50-88169号公報や特開昭61-141746号公報に記載されている方法などの通常の乳化重合法により共重合させてえられるエマルジョンから得ることができる。ただし、該乳化重合法に用いる乳化剤は、酸性領域でも乳化剤としての活性を失わないものであり、かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、パラフィンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウムなどがあげられる。なお、たとえばオレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの長鎖脂肪酸のナトリウム塩は、酸性領域で

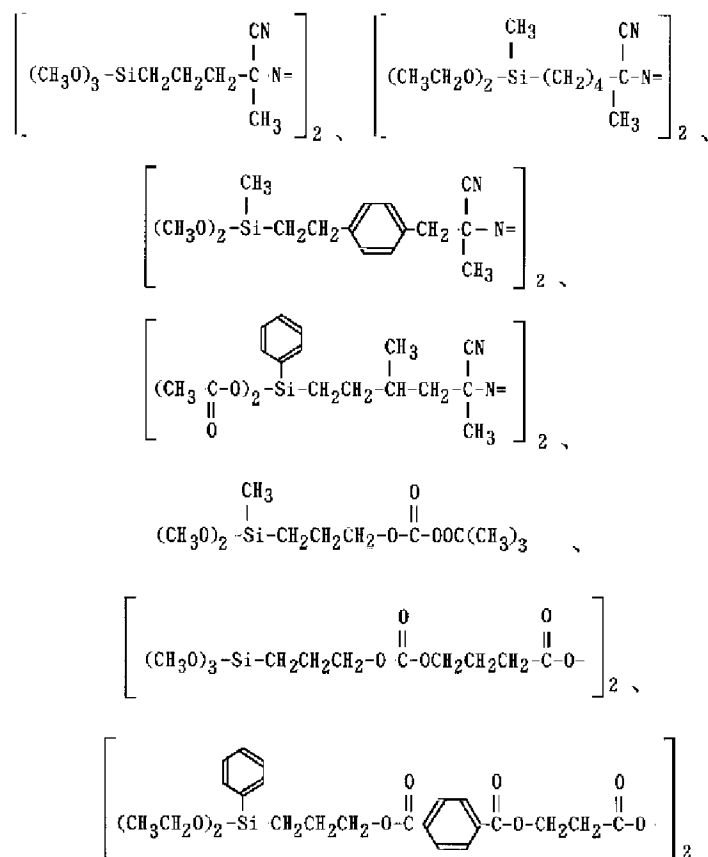
乳化能を失うので好ましくない。また、該乳化剤の使用量にはとくに限定がなく、目的とするアクリルゴム粒子(A)の粒子径などに応じて適宜調整すればよい。

【0052】前記乳化重合法に用いる重合開始剤や、必要に応じて用いられる連鎖移動剤にはとくに限定がないが、重合開始剤や連鎖移動剤として反応性シリル基を有するものを用いた場合には、分子鎖末端に反応性シリル基を有するアクリルゴム粒子(A)を製造することができる。

【0053】前記反応性シリル基を有する重合開始剤の具体例としては、たとえば

【0054】

【化4】

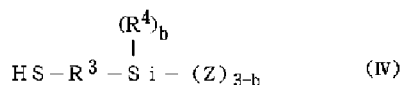


【0055】などがあげられる。

【0056】前記反応性シリル基を有する連鎖移動剤の代表例としては、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどの一般式(IV)：

【0057】

【化5】

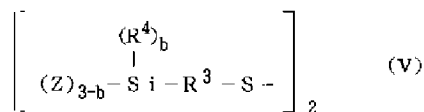


【0058】(式中、R³は2価の有機基、R⁴は炭素数1～6の1価の炭化水素基、Zは炭素数1～6のアルコ

キシ基、bは0、1または2を示す)で表わされる化合物、一般式(V)：

【0059】

【化6】



【0060】(式中、R³は2価の有機基、R⁴は炭素数1～6の1価の炭化水素基、Zは炭素数1～6のアルコキシ基、bは0、1または2を示す)で表わされる化合物などがあげられる。

【0061】なお、前記一般式(IV)および一般式(V)において、 R^3 を示す2価の有機基としては、たとえば炭素数1~18のアルキレン基などがあげられる。また、 R^4 を示す炭素数1~6の1価の炭化水素基およびZを示す炭素数1~6のアルコキシ基としては、それぞれ一般式(I)中の R^2 およびXと同様のものがあげられる。

【0062】前記重合開始剤および連鎖移動剤を使用するばあい、その使用量にはとくに限定がなく、単量体(A-1)~(A-4)の種類などに応じて適宜調整すればよい。

【0063】かくしてえられるアクリルゴム粒子(A)は、前記単量体(A-1)、単量体(A-2)、単量体(A-3)および単量体(A-4)がランダム共重合したものが、さらに単量体(A-2)や単量体(A-3)に存在する反応性基の一部によって架橋した構造を有しており、その物理的性質および化学的性質としては、従来のアクリルゴム弾性体の性質を保持し、なおかつ残存している反応性基が後述するシリコンゴム形成成分(B)と反応しうる活性点となっている。

【0064】なお、アクリルゴム粒子(A)の粒子径は、前記乳化剤の使用量の増減などの通常の乳化重合技術を用いて制御することが可能であり、良好な耐衝撃性を発現する点から、20~1000nm、好ましくは40~500nmの範囲内であることが望ましい。

【0065】つぎに、前記のごとくえられるアクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンの存在下でシリコンゴム形成成分(B)をグラフト重合(縮合重合)させてシリコン変性アクリルゴム粒子(D1)を調製する。

【0066】シリコンゴム形成成分(B)は、前記オルガノシロキサン(B-1)を主原料とし、必要に応じて前記化合物(B-2)および前記化合物(B-3)からなり、アクリルゴム粒子(A)にグラフト重合してえられるシリコンゴム鎖(B')を形成し、アクリルゴム粒子(A)に、Tgが低く、かつ耐候性にすぐれた成分を導入して耐衝撃性および耐候性を改善するために用いるものである。

【0067】主原料の前記オルガノシロキサン(B-1)は、シリコンゴム鎖(B')の主骨格を構成するための成分である。

【0068】オルガノシロキサン(B-1)としては、直鎖状または分岐状のものを使用することが可能であるが、乳化重合系の適用可能性および経済性の点から、環状シロキサンが好ましい。かかる環状シロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンなどの6~12員環の環状シロキサンがあげられる。また、

2官能性のアルコキシシランもかかるオルガノシロキサン(B-1)として用いることができ、その具体例としては、たとえばジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシランなどがあげられる。さらには、低分子オルガノシロキサンと2官能性のアルコキシシランとを併用することもできる。これらオルガノシロキサン(B-1)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0069】前記化合物(B-2)は、前記オルガノシロキサン(B-1)と共重合し、シリコンゴム中に架橋構造を導入してゴム弾性を発現させるための成分である。

【0070】化合物(B-2)の具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどがあげられる。これら化合物(B-2)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0071】前記化合物(B-3)は、アクリルゴム粒子(A)との親和性を付与するための成分である。

【0072】化合物(B-3)の具体例としては、たとえばメチルブチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシランなどのジアルキルジアルコキシシランなどがあげられる。これら化合物(B-3)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0073】なお、本発明において、シリコンゴム形成成分(B)として用いるオルガノシロキサン(B-1)、化合物(B-2)および化合物(B-3)の使用割合は、オルガノシロキサン(B-1)が75~100重量%、化合物(B-2)が0~10重量%および化合物(B-3)が0~15重量%であり、これらの合計が100重量%となるように調整する。また、オルガノシロキサン(B-1)が90~99.5重量%、化合物(B-2)が、0.5~5重量%および化合物(B-3)が0~5重量%であることが好ましい。

【0074】ここで、オルガノシロキサン(B-1)の量が多すぎても少ないばあいには、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性が低くなるので、75重量%以上、好ましくは90重量%以上であり、また好ましくは99.5重量%以下である。

【0075】化合物(B-2)は任意成分であるが、えられるシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)の耐衝撃性を適宜調整するためには、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であり、好ましくは0.5重量%以上である。

【0076】また、化合物(B-3)も任意成分であるが、えられるシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)の耐衝撃性を適宜調整するためには、15重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0077】前記アクリルゴム粒子(A)へのシリコー

ンゴム形成成分(B)のグラフト重合は、たとえば前記オルガノシロキサン(B-1)ならびに必要なに応じて用いられる化合物(B-2)および化合物(B-3)の混合液をアクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンに一括添加し、ついで、系のpHをアルキルベンゼンスルホン酸や硫酸などで2~4に調整したのち、加熱するなどして行なうことができる。なお、前記混合液を一括添加したのち、一定時間攪拌してからpHを小さくしてもよく、またpHを小さくしたアクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンにシリコーンゴム形成成分(B)を逐次追加してもよい。

【0078】前記一括添加または逐次追加するばあい、シリコーンゴム形成成分(B)はそのままの状態または水および乳化剤と混合して乳化液とした状態のいずれもよいが、重合速度の面から、乳化状態で追加する方法を用いることが好ましい。

【0079】かかるグラフト重合の際のシリコーンゴム形成成分(B)の使用量は、製造効率および耐衝撃性の発現を考慮して決定されるが、かかるシリコーンゴム形成成分(B)の使用量があまりにも少ないばあいには、重合転化率が低くなり、未反応のシリコーンゴム形成成分(B)が多く残存して製造効率が低下するので、アクリルゴム粒子(A)100部に対して45部以上、好ましくは60部以上、さらに好ましくは100部以上であり、またあまりにも多いばあいには、シリコーンゴム形成成分(B)をそのままの状態でアクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンに添加したとき、シリコーンゴム形成成分(B)が相分離して重合効率が低下し、シリコーンゴム形成成分(B)を乳化して添加したときは、シリコーンゴムのみからなる粒子が生成して耐衝撃性が低下するので、アクリルゴム粒子(A)100部に対して5000部以下、好ましくは500部以下、さらに好ましくは400部以下である。

【0080】前記グラフト重合過程で生成したシリコーンゴム鎖(B')は、前記オルガノシロキサン(B-1)ならびに必要なに応じて用いられる化合物(B-2)および化合物(B-3)がランダム共重合し、その末端の一部はアクリルゴム粒子(A)の側鎖に存在する反応性シリル基にグラフトして化学的に結合しており、さらに化合物(B-2)を用いたばあいには、シリコーンゴム鎖(B')は一部網目構造を形成している。

【0081】なお、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)は、シリコーンゴム含有量が30重量%以上、好ましくは32重量%以上のものであることが望ましい。

【0082】つぎに、前記のごとくえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)を含むエマルジョンの存在下で、さらにアクリルゴム形成成分(C)を重合させ、酸性状態で再分配反応させることにより、シリコーンゴム含有量が低い本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)を得ることができる。

【0083】シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)では、アクリルゴム粒子(A)にシリコーンゴム鎖(B')がグラフトしているシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)中で、生成したアクリルゴム鎖(C')中に存在する単量体(C-3)に由来するシリル基が、シリコーンゴム鎖(B')の再分配反応によりシリコーンゴム鎖(B')中に取り込まれ、シリコーンゴム鎖(B')とアクリルゴム鎖(C')とが化学結合しており、さらにアクリルゴム粒子(A)の製造時に単量体(A-2)を使用したばあいには、アクリルゴム粒子(A)中に存在する単量体(A-2)に由来する重合性不飽和基を活性点として、アクリルゴム形成成分(C)がグラフト重合するために、アクリルゴム鎖(C')がアクリルゴム粒子(A)とも化学結合している。

【0084】このように、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)では、アクリルゴム粒子(A)とシリコーンゴム鎖(B')とが化学結合しており、さらにアクリルゴム鎖(C')とシリコーンゴム鎖(B')とが高い効率で化学結合しており、明らかではないが、たとえばアクリルゴム中にシリコーンゴムが微細に分散したような構造を有しているなどと考えられる。

【0085】さらに、前記のごとき構造を有していることにより、明らかではないが、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)は、たとえば耐衝撃性の発現に大きく寄与していることも考えられる。

【0086】本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の構造を以下にさらに具体的に説明する。式(VI)：

【0087】

【化7】

%、単量体(C-3)が0.3~5重量%および単量体(C-4)が0~10重量%であることが好ましく、単量体(C-1)が85~99.2重量%、単量体(C-2)が0.3~3重量%、単量体(C-3)が0.5~5重量%および単量体(C-4)が0~7重量%であることがさらに好ましい。

【0093】ここで、単量体(C-1)の量が多すぎると、ゴム弾性が低下して耐衝撃性が低下するので、65重量%以上、好ましくは81重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上であり、またかかる単量体(C-1)の量が多すぎると、他の単量体(C-2)、(C-3)および(C-4)の量が少なくなりすぎて、これらの単量体を用いた効果が発現されなくなるので、99.8重量%以下、好ましくは99.6重量%以下、さらに好ましくは99.2重量%以下である。

【0094】また、単量体(C-2)の量が多すぎると、グラフト活性点が少なくなりすぎ、後述するビニル系単量体(E-1)のグラフト効率が低すぎて耐衝撃性が低下するので、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上であり、またかかる単量体(C-2)の量が多すぎると、架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下するので、5重量%以下、好ましくは4重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。

【0095】また、単量体(C-3)の量が多すぎると、再分配反応によりシリコンゴム鎖(B')とアクリルゴム鎖(C')とのあいだに十分な化学結合がえられず、シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)のゲル含量が低くなり、耐衝撃性が低下する原因となるので、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であり、またかかる単量体(C-3)の量が多すぎると、シリコンゴム鎖(B')とアクリルゴム鎖(C')とのあいだに化学結合が形成されすぎ、シリコンゴムの特性が十分に発現されず、やはり耐衝撃性が低下するので、10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0096】なお、単量体(C-4)は任意成分であるが、えられるシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)の屈折率および耐衝撃性を適宜調整するためには、20重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは7重量%以下である。

【0097】本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)は、前記シリコン変性アクリルゴム粒子(D1)を含むエマルジョンの存在下で、アクリルゴム形成成分(C)を、たとえば前記アクリルゴム粒子(A)をうる際に行なわれる方法などの通常の乳化重合法にて重合させ、酸性状態で保持することにより製造することができる。

【0098】なお、アクリルゴム形成成分(C)を重合させる際には、かかるアクリルゴム形成成分(C)の添加を2段階以上に分け、たとえば1段階目の成分において単量体(C-3)の濃度を高くし、2段階目の成分において単量体(C-3)の濃度を低くするかまたは単量体(C-3)を用いずに、最終的に単量体(C-1)~(C-4)の量が前記割合になるようにして重合させることもできる。

【0099】アクリルゴム形成成分(C)を重合させる際にかかるアクリルゴム形成成分(C)の使用量は、耐衝撃性の発現を考慮し、えられるシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)のシリコンゴム含有量が50重量%以下、好ましくは48重量%以下となるように適宜調整される。

【0100】前記酸性状態とは、再分配反応の効率がいちじるしく低下しないように、pH5.0以下の状態であるが、好ましくはpH4.0以下の状態である。

【0101】前記のごとき反応系を酸性状態にするためには、たとえばアルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸などの有機酸；硫酸、塩酸などの無機酸を用いることができ、これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0102】なお、前記シリコンゴム形成成分(B)のグラフト重合は、通常酸性条件下で行なわれるので、このうち純水などで系を希釈しないのであれば、アクリルゴム形成成分(C)の重合後に、改めて系を酸性状態にするための化合物を添加しなくてもよい。

【0103】かくしてえられる本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)は、たとえば前記式(VI)で表わされる構造を有している。すなわち、シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)は、前記単量体(A-1)および単量体(C-1)の重合体からなる主鎖を骨格とし、前記単量体(A-2)および単量体(C-2)と反応して架橋した網目構造を有している。この単量体(A-2)および単量体(C-2)は、その不飽和基のすべてが重合に関与しているわけではなく、その一部は側鎖に不飽和結合を有した形で前記主鎖からなる骨格中に存在し、たとえば後述するシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子をうる際のビニル系単量体(E-1)のグラフト重合の活性点ともなる。また、前記単量体(A-3)および単量体(C-3)も前記主鎖からなる骨格の一部として共重合されている。さらに、前記単量体(A-3)および単量体(C-3)に由来し、側鎖に存在する反応性シリル基とシリコンゴム鎖(B')とのあいだに化学結合が存在している。

【0104】したがって、本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子(D2)中の有機溶剤によるゲル含量は、通常85重量%以上である。

【0105】なお、前記シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)の粒子径は、良好な耐衝撃性を発現するとい

う点から、30～1200nm程度、好ましくは50～800nm程度の範囲内であることが望ましい。

【0106】かくしてえられるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)にビニル系単量体(E-1)(以下、単量体(E-1)ともいう)をグラフト重合させることにより、シリコーンゴム含有量が低い本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(以下、グラフト共重合体粒子(F2)ともいう)が製造される。

【0107】一方、シリコーンゴム含有量が高い本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(以下、グラフト共重合体粒子(F1)ともいう)は、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の存在下で、単量体(E-1)および(E-2)分子内に重合性不飽和基と反応性シリル基とを有する単量体(以下、単量体(E-2)ともいう)からなるビニル系単量体混合物(以下、混合物(E)ともいう)を重合させ、酸性状態で再分配反応させることにより、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)と生成したビニル系重合体鎖とが化学結合してえられる。

【0108】なお、以下、前記グラフト共重合体粒子(F1)とグラフト共重合体粒子(F2)とを合わせてグラフト共重合体粒子(F)ともいう。

【0109】前記単量体(E-1)は、たとえば後述する熱可塑性樹脂組成物をうる際に、熱可塑性樹脂とグラフト共重合体粒子(F)とをブレンドするばあい、熱可塑性樹脂との相溶性を確保し、熱可塑性樹脂中にグラフト共重合体粒子(F)をより均一に分散させる目的で、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)または(D2)にグラフトされるものである。

【0110】単量体(E-1)の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチルなどのアクリル酸系単量体；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸系単量体などがあげられる。これら単量体(E-1)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0111】前記単量体(E-2)は、グラフト共重合体粒子(F1)をうる際に、単量体(E-1)と共重合して生成したビニル系重合体鎖中の末端または側鎖に反応性シリル基を導入し、再分配反応を利用してシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)にビニル系重合体鎖を化学的に結合させるために用いられる成分である。

【0112】単量体(E-2)としては、たとえばアクリルゴム粒子(A)の製造に用いられる前記単量体(A

-3)と同じものを例示することができる。

【0113】ここで、本発明のグラフト共重合体粒子(F2)をうる際に、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)に単量体(E-1)をグラフト重合させる方法にはとくに限定がなく、通常の乳化重合法を採用することができる。

【0114】本発明のグラフト共重合体粒子(F2)におけるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)と単量体(E-1)との割合は、耐衝撃性の発現を考慮して決定され、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の量が5～95重量%であり、単量体(E-1)の量が95～5重量%であることが好ましく、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の量が15～85重量%であり、単量体(E-1)の量が85～15重量%であることがさらに好ましい。

【0115】なお、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の量があまりにも少ないばあい、すなわち単量体(E-1)の量があまりにも多いばあいには、ゴム成分の含有量が少なくなりすぎて十分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向があるので、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の量が、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上、すなわち単量体(E-1)の量が、好ましくは95重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下である。また、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の量があまりにも多いばあい、すなわち単量体(E-1)の量があまりにも少ないばあいには、グラフトする単量体の量が少なく、熱可塑性樹脂と配合したときにマトリックス樹脂である該熱可塑性樹脂との相溶性がわるくなり、やはり耐衝撃性が低下する傾向があるので、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の量が、好ましくは95重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下、すなわち単量体(E-1)の量が、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上である。

【0116】一方、本発明のグラフト共重合体粒子(F1)をうる際に、混合物(E)を重合させ、酸性状態で再分配反応させる方法にはとくに限定がなく、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)を含むエマルジョンの存在下、前記混合物(E)を通常の乳化重合法にて重合させ、たとえば前記アクリルゴム形成成分(C)の再分配反応時と同様のpH5.0以下、好ましくはpH4.0以下の酸性状態で再分配反応させればよい。

【0117】なお、前記混合物(E)として用いる単量体(E-1)～(E-2)の使用割合は、単量体(E-1)が90～99.9重量%および単量体(E-2)が10～0.1重量%であり、これらの合計が100重量%となるように調整する。また、単量体(E-1)が93～99.9重量%および単量体(E-2)が7～0.1重量%であることが好ましく、単量体(E-1)が95～99.5重量%および単量体(E-2)が5～0.

5重量%であることがさらに好ましい。

【0118】ここで、単量体(E-1)の量が多すぎ、すなわち単量体(E-2)の量が多すぎには、シリコーンゴム鎖(B')とビニル系重合体鎖とのあいだに結合が形成しすぎ、シリコーンゴムの特性が十分に発現されず、耐衝撃性が低下するので、単量体(E-1)の量が、90重量%以上、好ましくは93重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、すなわち単量体(E-2)が、10重量%以下、好ましくは7重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。また、単量体(E-1)の量が多すぎ、すなわち単量体(E-2)の量が多すぎには、再分配反応によりシリコーンゴム鎖(B')とビニル系重合体鎖とのあいだに十分な結合が形成されず、えられるグラフト共重合体粒子(F1)のゲル含量が低くなり、やはり耐衝撃性が低下するので、単量体(E-1)の量が99.9重量%以下、好ましくは99.5重量%以下、すなわち単量体(E-2)の量が0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上である。

【0119】本発明のグラフト共重合体粒子(F1)におけるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)と混合物(E)との割合は、耐衝撃性の発現を考慮して決定され、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の量が5~95重量%で、混合物(E)の量が95~5重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の量が15~85重量%で、混合物(E)の量が85~15重量%であることが好ましい。

【0120】なお、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の量が多すぎ、すなわち混合物(E)の量が多すぎには、ゴム成分の含有量が少なくなりすぎて十分な耐衝撃性が発現されなくなるので、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の量が、5重量%以上、好ましくは15重量%以上、すなわち混合物(E)の量が、95重量%以下、好ましくは85重量%以下である。また、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の量が多すぎ、すなわち混合物(E)の量が多すぎには、グラフトしているビニル系重合体鎖の量が少なく、熱可塑性樹脂と配合したときにマトリックス樹脂である該熱可塑性樹脂との相溶性が悪くなり、やはり耐衝撃性が低下するので、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)の量が、95重量%以下、好ましくは85重量%以下、すなわち混合物(E)の量が、5重量%以上、好ましくは15重量%以上である。

【0121】なお、前記のごとくえられるグラフト共重合体粒子(F)を含むエマルジョンは、たとえば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩により凝固させたのち、脱水乾燥してグラフト共重合体粒子(F)からなる粉末として回収することがで

きる。

【0122】本発明のグラフト共重合体粒子(F)は、たとえば耐衝撃性改質剤として有用であるので、各種の熱可塑性樹脂(以下、熱可塑性樹脂(G)ともいう)に配合することにより、耐衝撃性が改善された本発明の熱可塑性樹脂組成物(以下、熱可塑性樹脂組成物(H)ともいう)を製造することができる。

【0123】前記熱可塑性樹脂(G)としては、たとえばポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体などが好ましく例示される。これら熱可塑性樹脂(G)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0124】熱可塑性樹脂(G)とグラフト共重合体粒子(F)との配合割合は、成形品の物性がバランスよくえられるように適宜決定すればよいが、耐衝撃性を十分に向上させるためには、グラフト共重合体粒子(F)の量が熱可塑性樹脂(G)100部に対して2部以上、好ましくは5部以上であり、また熱可塑性樹脂の特性を維持するためには、グラフト共重合体粒子(F)の量が熱可塑性樹脂(G)100部に対して150部以下、好ましくは120部以下である。

【0125】本発明の熱可塑性樹脂組成物(H)をうる方法としては、たとえば、熱可塑性樹脂(G)と耐衝撃性改質剤としてのグラフト共重合体粒子(F)とを、たとえばヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどを用いて粉末同士、粉末とペレット、粉末とフレークなどの形態で混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどを用いて熔融混練する方法などがあげられる。

【0126】なお、このとき、通常の熱可塑性樹脂組成物に用いられる、たとえば可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤などの配合剤を適宜配合することができる。

【0127】また、その耐衝撃性が改善されるべき熱可塑性樹脂(G)が乳化重合法で製造される場合には、該熱可塑性樹脂(G)とグラフト共重合体粒子(F)とを、いずれもエマルジョンの状態ブレンドしたのち、共凝固することで熱可塑性樹脂組成物(H)をうることも可能である。

【0128】かくしてえられる熱可塑性樹脂組成物(H)の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる、たとえば射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などの成形法があげられる。

【0129】本発明の熱可塑性樹脂組成物(H)は、前記したように、すぐれた耐衝撃性改質剤として作用するグラフト共重合体粒子(F)が配合されたものである。これからえられる成形品は、従来のグラフト共重合体粒子を配合したものに比べて、耐衝撃性、耐候性および成形外観にすぐれている。

【0130】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0131】なお、以下の実施例および比較例において、各物性および特性の測定は、それぞれ以下の方法にしたがって行なった。

【0132】[アイゾット衝撃強度] ASTM D-256に記載の方法に準拠して、0℃および23℃でノッチ付き1/4インチバーにて測定した。

【0133】なお、サンシャインウエザオメーターで500時間または2000時間暴露したのちの試験片についても同様にして測定した。

【0134】[ゲル含量] 試料を室温にて攪拌下、トルエンに24時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離して試料中のトルエン不溶分の重量分率を測定した。

【0135】[平均粒子径] 動的光散乱法により粒子径を測定し、リーズ・アンド・ノースラップ社(Leeds&Northrup)製のMICROTRAC UPA:MODEL 9230を用いて体積平均粒子径を求めた。

【0136】[重合転化率]

(イ) アクリルゴム粒子(A)

固形成分(A)を含むエマルジョンを120℃の熱風乾燥器にて1時間乾燥させて固形成分(A)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0137】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A)量) / (仕込み単量体(A-1) ~ (A-4)量) } × 100

【0138】(ロ) シリコンゴム形成成分(B)

固形成分(A)および(B) (固形成分(A+B)) を含むエマルジョンを前記(イ)と同様にして乾燥させて固形成分(A+B)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0139】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A+B)量 - 固形成分(A)量) / (仕込みシリコンゴム形成成分(B)量) } × 100

【0140】(ハ) アクリルゴム形成成分(C)

固形成分(A+B)および(C) (固形成分(A+B+C)) を含むエマルジョンを前記(イ)と同様にして乾燥させて固形成分(A+B+C)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0141】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A+B+C)量 - 固形成分(A+B)量) / (仕込みアク

リルゴム形成成分(C)量) } × 100

【0142】(ニ) シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)

前記(ハ)と同様にして固形成分(A+B+C)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0143】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A+B+C)量) / (仕込み単量体(A-1) ~ (A-4)量 + 仕込みシリコンゴム形成成分(B)量 + 仕込みアクリルゴム形成成分(C)量) } × 100

【0144】(ホ) 混合物(E)

固形成分(A+B)および(E) (固形成分(A+B+E)) を含むエマルジョンを前記(イ)と同様にして乾燥させて固形成分(A+B+E)量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0145】重合転化率(重量%) = { (固形成分(A+B+E)量 - 固形成分(A+B)量) / (仕込み混合物(E)量) } × 100

【0146】(ヘ) 単量体(E-1)

固形成分(D2)および(E-1) (固形成分(D2+(E-1))) を含むエマルジョンを前記(イ)と同様にして乾燥させて固形成分(D2+(E-1))量を求め、以下の式に基づいて算出した。

【0147】重合転化率(重量%) = { (固形成分(D2+(E-1))量 - 固形成分(D2)量) / (仕込み単量体(E-1)量) } × 100

【0148】[シリコンゴム含有量] 仕込み各成分量および各成分の重合転化率から、以下の式に基づいて算出した。

【0149】(イ) シリコン変性アクリルゴム粒子(D1)

シリコンゴム含有量(重量%) = { (仕込みシリコンゴム形成成分(B)量 × シリコンゴム形成成分(B)の重合転化率) / [(仕込みシリコンゴム形成成分(B)量 × シリコンゴム形成成分(B)の重合転化率) + (仕込み単量体(A-1) ~ (A-4)量 × アクリルゴム粒子(A)の重合転化率)] } × 100

【0150】(ロ) シリコン変性アクリルゴム粒子(D2)

シリコンゴム含有量(重量%) = { (仕込みシリコンゴム形成成分(B)量 × シリコンゴム形成成分(B)の重合転化率) / [(仕込みシリコンゴム形成成分(B)量 × シリコンゴム形成成分(B)の重合転化率) + (仕込み単量体(A-1) ~ (A-4)量 × アクリルゴム粒子(A)の重合転化率) + (仕込みアクリルゴム形成成分(C)量 × アクリルゴム形成成分(C)の重合転化率)] } × 100

【0151】実施例1

攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加工および温度計を備えた5つ口フラスコに、以下の成分を一括して仕込んだ。

【0152】

成分	量(部)
純水	175
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	0.03
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)	0.14
硫酸第一鉄	0.0025
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)	0.01

つぎに、系をチッ素ガス置換しながら40℃に昇温し、以下の成分の混合物を2時間かけて追加し、追加終了後1時間後重合を行ない、重合を完結してアクリルゴム粒子(A)をえた。重合転化率は99.5重量%であっ

た。なお、重合途中、1および2時間目にSDBS 0.1部をそれぞれ追加した。このアクリルゴム粒子(A)の平均粒子径は215nmであった。

【0153】

成分	量(部)
アクリル酸n-ブチル(BA)	35
メタクリル酸アリル(ALMA)	0.18
γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(TSMA)	0.35
クメンハイドロパーオキシサイド(CHP)	0.07

別に、シリコーンゴム原料(シリコーンゴム形成成分(B))として以下の成分の混合液をホモミキサーで10000rpmで10分間攪拌し、エマルジョンを調製

した。

【0154】

成分	量(部)
純水	63
SDBS	0.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	35
テトラエトキシシラン(TEOS)	0.7

前記シリコーンゴム原料のエマルジョンを前記アクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンに一括追加した。系を約40分間かけて85℃に昇温したのち、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)1部を添加した。85℃で6時間反応させたのち、25℃に冷却して20時間保持した。シリコーンゴム原料の重合転化率は84.0重量%であり、系のpHは2.2であった。固形分濃度が21.6重量%で、平均粒子径が240nm、ゲル含量が91重量%、シリコーンゴム含有量が45.9重量%のシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1-1)を含むエマルジョンをえた。

【0155】つぎに、前記エマルジョンをチッ素ガス気流下で攪拌しながら60℃に昇温し、純水5部、SFS 0.2部、硫酸第一鉄0.0025部およびEDTA 0.01部を添加し、以下の成分(混合物(E))を60℃で3時間かけて追加した。その後、2時間攪拌を続けて重合を完了し、さらに系のpHを水酸化ナトリウム水溶液で8.1に戻して再分配反応を終了させ、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F1-1)を含むエマルジョンをえた。

【0156】

成分	量(部)
スチレン(St)	21
アクリロニトリル(AN)	9
γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン(DSMA)	0.35
CHP	0.1

このエマルジョンの固形分濃度は28.6重量%であり、このときの混合物(E)の重合転化率は99.5重量%であった。シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F1-1)の平均粒子径は260nmであり、ゲル含量は97重量%であった。

【0157】比較例1

実施例1において、シリコーンゴム原料を重合させたのち(このときのシリコーン変性アクリルゴム粒子のシリ

コーンゴム含有量は45.9重量%)、系のpHを中性(pH7.8)にし、混合物(E)のなかでDSMAを用いなかったほかは(系のpHは中性のまま)実施例1と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム系共重合体粒子(F'1-1)の調製を行なった(従来法1)。えられたエマルジョンの固形分濃度は28.7重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム系共重合体粒子(F'1-1)の平均粒子径は260nm、ゲル含量は90重

量%であった。かかるゲル含量は、実施例1のものと比べて低いものである。

【0158】比較例2

実施例1において、シリコーンゴム原料としてさらにDSMA 0.35部を用い、シリコーンゴム原料を重合させたのち（このときのシリコーン変性アクリルゴム粒子のシリコーンゴム含有量は45.8重量%）、系のpHを中性（pH8.0）にし、混合物（E）のなかでDSMAを用いなかったほかは（系のpHは中性のまま）実施例1と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム系共重合体粒子（F'1-2）の調製を行なった（従来法2）。えられたエマルジョンの固形分濃度は28.9重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム系共重合体粒子（F'1-2）の平均粒子径は265nm、ゲル含量は94重量%であった。かかるゲル含量は、実施例1のものと比べて低いものである。

【0159】比較例3

平均粒子径が240nmのポリブタジエンゴム70部と、実施例1で用いた混合物（E）のなかでDSMA以外の成分とを用い、比較例1と同様にして重合を完了してシリコーン変性アクリルゴム系共重合体粒子（F'1-3）の調製を行なった。

【0160】つぎに、実施例1および比較例1～3でえられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子のエマルジョンと、別途乳化重合で製造したスチレン-アクリロニトリル共重合体のエマルジョンとを、樹脂中のゴム含量が25重量%となるようにエマルジョン状態で混合したのち、凝固させ、脱水乾燥してグラフト共重合体粒子からなる粉末をえた。

【0161】えられた粉末にフェノール系安定剤（AO

-20（商品名）、旭電化工業（株）製）0.2部およびエチレンビスステアリルアמיד0.5部を配合し、押出機で熔融混練してペレットを製造した。

【0162】このペレットを用いて射出成形法でアイゾット試験片を作製し、アイゾット衝撃強度を測定した。また、耐候性を調べるためのサンシャインウエザオメーターでの照射500時間後の試験片についてもアイゾット衝撃強度を測定した。さらに、射出成形法で作製した100mm×100mm×2mmの成形体を目視にて観察し、その外観を評価した。これらの結果を表1に示す。

【0163】実施例2および比較例4～6

シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子（F1-1）のエマルジョン（実施例2）、またはシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子（F'1-1）～（F'1-3）のエマルジョン（比較例4～6）と、別途乳化重合で製造した α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体のエマルジョンとを、樹脂中のゴム含量が18重量%となるようにエマルジョン状態で混合したのち、凝固させ、脱水乾燥してグラフト共重合体粒子からなる粉末をえた。

【0164】えられた粉末を用い、実施例1および比較例1～3と同様にして試験片および成形体を作製し、アイゾット衝撃強度および外観を調べた。これらの結果を表1に示す。

【0165】なお、表1中の成形体の外観の評価は、表面状態が良好であるばあいを○、表面に黒すじ模様があるばあいを×で示した。

【0166】

【表1】

表 1

実施例 番 号	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) (23℃)		成形体の 外 観
	照射前	照射後	
1	23	20	○
比較例 1	19	16	×
2	20	19	○
3	22	11	○
2	14	11	○
比較例 4	11	8	×
5	13	9	○
6	13	5	○

【0167】表1に示された結果から、いわゆるABS樹脂や耐熱ABS樹脂のポリブタジエンゴム系グラフト共重合体粒子のかわりに本発明のシリコーン変性アクリ

ルゴム系グラフト共重合体粒子（F1-1）を用いた実施例1～2のばあいには、ポリブタジエンゴム系グラフト共重合体粒子（F'1-3）を用いたばあい（比較例

3、6)または従来法によってえられたシリコーン変性アクリルゴム系共重合体粒子(F'1-1)、(F'1-2)を用いたばあい(比較例1、2、4、5)よりも、その外観、耐衝撃性および耐候性においてバランスがとれた成形体がえられることがわかる。

【0168】実施例3

成分	量(部)
純水	160
SDBS	0.1
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01

つぎに、系をチッ素ガス置換しながら40℃に昇温し、以下の成分の混合物を1時間かけて追加し、追加終了後1時間後重合を行ない、重合を完結してアクリルゴム粒子(A)をえた。重合転化率は99.3重量%であつた。

成分	量(部)
BA	10
ALMA	0.05
TSMA	0.2
CHP	0.02

別に、シリコーンゴム原料(シリコーンゴム形成成分(B))として以下の成分の混合液をホモキサーで10000rpmで10分間攪拌し、エマルジョンを調製

成分	量(部)
純水	36
SDBS	0.3
D4	20
TEOS	0.2

前記シリコーンゴム原料エマルジョンを前記アクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンに一括追加した。系を約40分間かけて85℃に昇温したのち、DBSA 1部を添加した。85℃で6時間反応させたのち、25℃に冷却して20時間保持した。シリコーンゴム原料の重合転化率は85.1重量%であった。固形分濃度が12.7重量%で、平均粒子径が140nmの粒子を含むエマルジョンをえた。系のpHは2.0であった。

【0172】つぎに、前記エマルジョンをチッ素ガス気流下で攪拌しながら40℃に昇温し、純水10部、SFS 0.2部、硫酸第一鉄0.0025部およびEDTA 0.01部を添加し、以下の成分を40℃で5時間か

成分	量(部)
BA	70
ALMA	0.35
DSMA	0.2
CHP	0.16

【0174】(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-1)の製造攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加口および温度計を備

(1)シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-1)の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5つ口フラスコに、以下の成分を一括して仕込んだ。

【0169】

成分	量(部)
純水	160
SDBS	0.1
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01

た。なお、追加終了時にSDBS 0.1部を追加した。このアクリルゴム粒子(A)の平均粒子径は110nmであった。

【0170】

成分	量(部)
BA	10
ALMA	0.05
TSMA	0.2
CHP	0.02

した。

【0171】

成分	量(部)
純水	36
SDBS	0.3
D4	20
TEOS	0.2

けて追加し、追加終了後も2時間攪拌を続けて重合を完了させ、系のpHを水酸化ナトリウム水溶液で8.2に戻して再分配反応を終了させ、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-1)を含むエマルジョンをえた。なお、このときのアクリルゴム原料(アクリルゴム形成成分(C))の重合転化率は99.0重量%、エマルジョンの固形分濃度は32.1重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-1)の平均粒子径は205nm、ゲル含量は97重量%、重合転化率は96.2重量%、シリコーンゴム含有量は17.7重量%であった。

【0173】

成分	量(部)
BA	70
ALMA	0.35
DSMA	0.2
CHP	0.16

えた5つ口フラスコに、以下の成分を一括して仕込んだ。

【0175】

成分	量(部)
----	------

純水	220
シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-1)(固形分)	70
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01

ついで、これに以下の成分を45℃で2時間かけて追加し、追加終了後も30分間攪拌を続けて重合を完了させ、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒

子(F2-1)をえた。

【0176】

成分	量(部)
メタクリル酸メチル(MMA)	30
CHP	0.1

なお、MMAの重合転化率は99.4重量%であり、エマルジョンの固形分濃度は31.0重量%であった。また、このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-1)の平均粒子径は215nmであった。

【0177】つぎに、えられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-1)のエマルジョンに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水

乾燥してグラフト共重合体粒子からなる粉末をえた。

【0178】(3)塩化ビニル樹脂組成物の調製

以下に示す配合物を155℃に調節した熱ロールで5分間混練して塩化ビニル樹脂組成物をえたのち、180℃の熱プレスで15分間圧縮成形することにより、アイゾット試験片を作製した。

【0179】

配合物	量(部)
ポリ塩化ビニル(平均重合度700)	100
グラフト共重合体粒子(F2-1)の粉末	10
ジブチルスズメルカプタイド	2
エポキシ化大豆油	1
油性ワックス	0.5

えられた試験片を用い、アイゾット衝撃強度を23℃および0℃で測定した。また、サンシャインウエザオメーターで2000時間暴露した試験片についても同様にアイゾット衝撃強度を測定した。これらの結果を表2に示す。

【0180】比較例7

(1)シリコーン変性アクリルゴム粒子(D'2-1)の製造

実施例3において、シリコーンゴム原料を重合させたのち、系のpHを中性(pH7.8)にし、アクリルゴム原料のなかでDSMAを用いなかったほかは実施例3と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム粒子(D'2-1)の調製を行なった(従来法1)。えられたエマルジョンの固形分濃度は31.8重量%であり、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D'2-1)の平均粒子径は195nm、シリコーンゴム含有量は17.7重量%、ゲル含量は92重量%であった。かかるゲル含量は、実施例3のものとは比べて低いものである。

【0181】(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F'2-1)の製造

実施例3において、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-1)のかわりにシリコーン変性アクリルゴム粒子(D'2-1)を用いたほかは実施例3と同様にして

シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F'2-1)を調製し、これからなる粉末をえた。このシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F'2-1)の平均粒子径は210nmであった。

【0182】(3)塩化ビニル樹脂組成物の調製

実施例3において、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-1)の粉末のかわりにシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F'2-1)の粉末を用いたほかは実施例3と同様にして塩化ビニル樹脂組成物の調製および試験片の作製を行ない、アイゾット衝撃強度を調べた。これらの結果を表2に示す。

【0183】比較例8

(3)塩化ビニル樹脂組成物の調製

実施例3において、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-1)の粉末のかわりに市販のアクリルゴム系耐衝撃性改質剤を用いたほかは実施例3と同様にして塩化ビニル樹脂組成物の調製および試験片の作製を行ない、アイゾット衝撃強度を調べた。これらの結果を表2に示す。

【0184】

【表2】

表 2

実施例 番 号	アイゾット衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$)			
	成形直後		2000時間曝露後	
	23℃	0℃	23℃	0℃
3	128	28	93	21
比較例 7	119	23	81	18
8	29	8	12	5

【0185】表2に示された結果から、実施例3におけるシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-1)を用いたグラフト共重合体粒子は、塩化ビニル樹脂用の改質剤として従来法によってえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(D'2-1)(比較例7)や市販のアクリルゴム系耐衝撃性改質剤を用いた粒子(比較例8)よりも、耐衝撃性および耐候性の向上効果にすぐれることがわかる。

【0186】実施例4～7および比較例9～10
(1)シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-2)～(D2-5)および(D'2-2)～(D'2-3)の製造

実施例3において、各成分の種類および量を表3に示す

ように変更したほかは実施例3と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-2)～(D2-5)および(D'2-2)～(D'2-3)を製造した。

【0187】前記シリコーン変性アクリルゴム粒子をうる際の重合転化率、ならびにえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子の平均粒子径、ゲル含量およびシリコーンゴム含有量をあわせて表4に示す。

【0188】なお、比較例9では、シリコーンゴム原料を重合させたのち、アクリルゴム原料を反応させる前に系のpHを水酸化ナトリウム水溶液で7.9に戻した。

【0189】

【表3】

表 3

実施例 番 号	成 分 (部)								
	アクリルゴム粒子 (A) 用単量体成分 (部)			シリコーンゴム 形成成分 (B)			アクリルゴム 形成成分 (C)		
	BA	ALMA	TSMA	D4	TEOS	DSMA	BA	ALMA	DSMA
4	5	0.03	0.05	10	0.1	—	85	0.85	0.2
5	15	0.07	0.15	30	—	—	55	0.55	0.6
6	15	—	0.15	30	—	—	55	0.55	0.6
7	25	0.12	0.25	50	0.5	—	25	0.25	0.6
比較例 9	25	0.12	0.25	50	0.5	0.5	25	0.25	—
10	50	0.25	0.50	10	0.1	—	40	0.40	0.1

【0190】

【表4】

表 4

実施例 番 号	重合転化率 (重量%)				シリコーン変性アクリルゴム粒子			
	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	平均粒子径 (nm)	ゲル含量 (重量%)	シリコーンゴム 含有量 (重量%)	略号
4	98.6	84.3	98.0	97.7	201	98	8.6	(D2-2)
5	99.0	85.4	98.7	95.4	202	97	26.7	(D2-3)
6	98.9	84.8	98.0	95.3	200	96	26.5	(D2-4)
7	99.2	84.2	99.1	92.2	198	97	45.6	(D2-5)
比較例 9	99.3	84.0	99.0	91.5	201	94	46.0	(D' 2-2)
10	99.1	29.0	98.7	91.9	200	98	3.1	(D' 2-3)

【0191】表4に示された結果から明らかなように、アクリルゴム形成成分(C)にDSMAを用い、再分配反応によりアクリルゴム形成成分(C)とシリコーンゴム形成成分(B)とを結合させたシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-5)(実施例7)のゲル含量が、シリコーンゴム原料にDSMAを用いてグラフト活性点を導入し、アクリルゴム原料をグラフト重合させて(従来法2)えられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(D' 2-2)(比較例9)のゲル含量よりも高くなることがわかる。

【0192】また、比較例10における重合転化率は、シリコーンゴム形成成分(B)が同じ成分である実施例

4のものよりも低く、アクリルゴム粒子(A)/シリコーンゴム形成成分(B)の重量比を大きくすると、重合転化率が低くなることがわかる。

【0193】(2)シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-2)～(F2-5)および(F' 2-2)～(F' 2-3)の製造

(1)でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-2)～(D2-5)および(D' 2-2)～(D' 2-3)を含むエマルジョンをはじめ、以下の成分を攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5つ口フラスコに仕込んだ。

【0194】

成分	量(部)
純水	220
シリコーン変性アクリルゴム粒子(固形分)	70
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.0025
EDTA	0.01

ついで、これに以下の成分を45℃で2時間かけて添加し、添加終了後も30分間攪拌を続けて重合を完了させ、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒

子(F2-2)～(F2-5)および(F' 2-2)～(F' 2-3)をえた。

【0195】

成分	量(部)
MMA	30
CHP	0.1

前記シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子の平均粒子径、MMAの重合転化率およびエマルジョンの固形分濃度を表5に示す。

【0196】つぎに、えられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を含むエマルジョンに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してグラフト共重合体粒子からなる粉末をえた。

【0197】(3)塩化ビニル樹脂組成物の調製
実施例3において、シリコーン変性アクリルゴム系グラ

フト共重合体粒子(F2-1)の粉末のかわりにシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-2)～(F2-5)および(F' 2-2)～(F' 2-3)の粉末を用いたほかは実施例3と同様にして塩化ビニル樹脂組成物の調製および試験片の作製を行ない、アイゾット衝撃強度を調べた。これらの結果を表5に示す。

【0198】

【表5】

表 5

実施例 番 号	シリコン変性アクリルゴム系 グラフト共重合体粒子		MMA の 重合転化率 (重量%)	エマルジョンの 固形分濃度 (重量%)	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) (23℃) (成形直後)
	略号	平均粒子径 (nm)			
4	(F2-2)	210	99.0	31.2	127
5	(F2-3)	210	99.0	31.1	130
6	(F2-4)	208	99.1	31.2	128
7	(F2-5)	210	98.8	31.0	125
比較例 9	(F' 2-2)	211	99.1	31.1	120
10	(F' 2-3)	210	99.0	31.0	40

【0199】表5に示された結果から、本発明のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2)を耐衝撃性改質剤として用いたばあい(実施例4～7)、アクリルゴム粒子(A)とシリコンゴム形成成分(B)のとの重量比を変えても高い耐衝撃性が付与されるが、アクリルゴム粒子(A)/シリコンゴム形成成分(B)の重量比を大きくしたばあいには(比較例10)、耐衝撃性が改質されにくいことがわかる。

【0200】また、本発明のシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2)を用いたばあい(実施例4～7)、従来法2によってえられたシリコン変

性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を用いたばあい(比較例9)よりも耐衝撃性向上効果が大きいことがわかる。

【0201】実施例8～10および比較例11～16
実施例8～10として、実施例3でえられたシリコン変性アクリルゴム粒子(D2-1)をはじめ、以下の成分を用いてシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-6)～(F2-8)の粉末を製造した。なお、重合温度は60℃で、追加成分は3時間かけて追加し、さらに1時間攪拌を続けて重合を完了した。

【0202】

成分	実施例8	実施例9	実施例10
初期仕込		量(部)	
純水	240	240	240
シリコン変性 アクリルゴム粒子 (D2-1)(固形分)	60	60	20
SFS	0.4	0.4	0.4
硫酸第一鉄	0.0025	0.0025	0.0025
EDTA	0.01	0.01	0.01
追加成分			
St	27	28	60
AN	11	12	20
メタクリル酸	2	—	—
トードデシルメルカプタン	0.4	0.4	0.8
CHP	0.1	0.1	0.1

また、実施例8～10それぞれの比較例として、比較例7でえられたシリコン変性アクリルゴム粒子(D'2-1)を用いたほかは前記と同様にしてシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F'2-4)～(F'2-6)の粉末を製造した(比較例11～13)。

【0203】つぎに、えられたシリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子の粉末を表6に示す熱可塑性樹脂100部に対して表6に示す割合で混合し、押出機中で熔融混練して熱可塑性樹脂組成物のペレットを製

造した。ついで、このペレットから射出成形機でアイゾット試験片を作製し、アイゾット衝撃強度(23℃)を測定した。なお、実施例10の試験片のみ、1/4インチバーのかわりに1/8インチバーで測定した。

【0204】また、実施例8～10それぞれの比較例として、シリコン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子を配合しない熱可塑性樹脂組成物についても同様にして試験片を作製し、アイゾット衝撃強度を測定した(比較例14～16)。

【0205】これらの結果と、シリコン変性アクリル

ゴム系グラフト共重合体粒子の平均粒子径とをあわせて表6に示す。

【0206】なお、表6中の略号は以下に示すとおりである。

【0207】PA：ポリアミド

PBT：ポリブチレンテレフタレート

PC：ポリカーボネート

【0208】

【表6】

表 6

実施例 番 号	シリコーン変性アクリルゴム系 グラフト共重合体粒子			熱可塑性樹脂	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) (23℃) (成形直後)
	種類	量(部)	平均粒子径 (nm)		
8	(F2-6)	30	230	PA	20
比較例 11	(F' 2-4)	30	225	PA	13
14	—	—	—	PA	2
9	(F2-7)	30	240	PBT	18
比較例 12	(F' 2-5)	30	230	PBT	14
15	—	—	—	PBT	2
10	(F2-8)	100	335	PC	59
比較例 13	(F' 2-6)	100	330	PC	45
16	—	—	—	PC	13

【0209】表6に示された結果から、本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2)を、エンジニアリング熱可塑性樹脂の耐衝撃性改質剤として用いたばあい(実施例8～10)、従来法1によってえられたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F' 2)を用いたばあい(比較例11～13)と比べて高い耐衝撃性改善効果が発現されることがわかる。

【0210】

【発明の効果】従来と比べてゲル含量が高い本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子およびシリコーン変性ア

クリルゴム系グラフト共重合体粒子は、従来の乳化重合設備および乳化重合技術を用いて高い重合転化率で製造され、該シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子は、熱可塑性樹脂のすぐれた耐衝撃性改質剤として用いることができる。また、該シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂との配合物からなる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、すぐれた耐衝撃性、耐候性および成形外観を呈するものである。

【0211】したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してえられる成形体は、これら耐衝撃性、耐候性および外観にすぐれたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 51:00)

識別記号

F I